

IAP20 Rec'd PCT/PTO 13 JAN 2006

- 1 -

Procédé de récupération d'un polymère en solution

La présente invention concerne un procédé de récupération d'un polymère en solution.

Les polymères sont abondamment utilisés sous des formes diverses, principalement à l'état solide. Toutefois, il arrive souvent qu'à un moment donné de leur existence, ils soient en solution dans un solvant dont il faut alors les extraire. On est par exemple confronté à des solutions de polymère à la fin de certains procédés de polymérisation (dits "en solution"), au cours de certains procédés de recyclage, lors du nettoyage de certaines installations de fabrication d'objets ou de peintures à base de polymères... La récupération de ces polymères en solution se fait généralement par précipitation avec un non solvant qui peut être sous forme liquide ou vapeur, voire les deux.

Ainsi, les demandes de brevet WO 01/23463 et WO 01/70865 au nom de SOLVAY décrivent un procédé de recyclage d'une matière plastique (PVC ou PVDC) par mise en solution dans un solvant (MEK ou méthyl éthyl cétone) et par précipitation avec un non solvant (eau) à la fois sous forme vapeur (pour provoquer l'évaporation du solvant) et sous forme liquide (pour accélérer la précipitation du polymère). Ce procédé implique un coût énergétique important lié à la quantité de vapeur utilisée.

La demanderesse a constaté que lors d'un ajout progressif de non solvant, ce procédé se déroule généralement comme suit. Au fur et à mesure de l'ajout de non solvant à la solution de polymère pour former le milieu de précipitation, on assiste d'abord à une séparation de phases c.à.d. qu'à un moment donné, on passe d'un milieu monophasique constitué d'une phase riche en solvant contenant le polymère dissous et un peu de non solvant, à un milieu biphasique constitué d'une part, d'une phase continue riche en solvant dans laquelle le polymère est dissous et d'autre part, d'une phase dispersée constituée de gouttes riches en non solvant. Ensuite, après ajout d'une quantité donnée de non solvant (déterminée par le diagramme de phases entre solvant et l'eau), on assiste à une inversion de phases, c.à.d. que la phase continue (majoritaire) devient alors la phase riche en eau et que la phase dispersée est alors constituée de gouttes de phase riche en solvant contenant le polymère dissous. L'injection de vapeur dans ce milieu permet de substantiellement éliminer le solvant par distillation azéotropique.

BEST AVAILABLE COPY

- 2 -

De manière surprenante, bien que la précipitation du polymère démarre avant l'inversion de phases susmentionnée, la morphologie des particules de polymère obtenues est en fait essentiellement indépendante des étapes antérieures à cette inversion et est par contre principalement dépendante des conditions opératoires pendant et après l'inversion de phases. Or, le fait d'approcher la composition à l'inversion de phases par injection de vapeur provoque inutilement l'évaporation d'une certaine quantité de solvant.

En d'autres termes : la demanderesse a trouvé que l'injection de vapeur n'a en fait une influence positive sur la morphologie des particules de polymères que pendant ou après l'inversion de phases et il est donc inutile que le non solvant soit sous forme de vapeur avant ce stade.

La présente invention concerne dès lors un procédé de récupération d'au moins un polymère en solution dans un solvant par précipitation au moyen d'un non solvant introduit progressivement dans la solution pour former le milieu de précipitation, selon lequel :

- au cours de l'introduction du non solvant dans le milieu de précipitation, on assiste d'abord à une séparation de phases (en une phase continue riche en solvant dans laquelle le polymère est dissous et en une phase dispersée constituée de gouttes riches en non solvant) ; et ensuite, à une inversion de phases (la phase continue devenant alors la phase riche en non solvant et la phase dispersée, celle riche en solvant contenant le polymère dissous)
- le non solvant est initialement introduit dans le milieu de précipitation sous forme liquide uniquement et ce en une quantité (Q') non nulle mais inférieure à la quantité (Q) requise pour provoquer l'inversion de phases, et il est par la suite introduit dans le milieu de précipitation au moins partiellement sous forme de vapeur.

L'optimisation de la forme physique sous laquelle le non solvant est introduit dans la solution permet d'augmenter sensiblement la rentabilité du procédé sans détériorer la qualité du polymère précipité obtenu.

Le polymère dont la récupération est visée par le procédé selon la présente invention peut être de toute nature. Il peut s'agir d'une résine thermoplastique ou d'un élastomère, mais en tout cas d'une résine que l'on peut dissoudre dans un solvant et qui donc, n'est pas ou peu réticulée. Il peut s'agir d'une résine non usagée (ou vierge), qui n'a subi aucune mise en forme par fusion excepté une éventuelle granulation, ou d'une résine usagée (déchets de production ou résine recyclée). Il peut s'agir d'un polymère apolaire, tel qu'une polyoléfine et un

particulier, un polymère de l'éthylène (PE) ou du propylène (PP). Il peut également s'agir d'un polymère polaire tel qu'un polymère halogénée et en particulier, un polymère du chlorure de vinyle (PVC), du chlorure de vinylidène (PVDC), du fluorure de vinylidène (PVDF) ... ; ou d'EVOH (copolymère d'éthylène et d'alcool vinylique). Il peut également s'agir d'un mélange d'au moins deux tels polymères de même nature ou de nature différente. De bons résultats ont été obtenus avec les polymères polaires, halogénés en particulier et tout particulièrement, avec le PVC. Par PVC, on entend désigner tout homo- ou copolymère contenant au moins 50% en poids de chlorure de vinyle.

10 Le polymère qui a été dissous dans le solvant peut contenir un ou plusieurs additifs usuels tels que plastifiant(s), stabilisant(s), charge(s), pigment(s)... On appelle généralement « compound » de type de mélange à base de polymère(s) et d'additif(s). Un avantage du procédé selon l'invention est qu'il permet de récupérer ces additifs c.à.d. de les co-précipiter avec le polymère. Ainsi par
15 exemple, dans le cas où le polymère est le PVC, il peut s'agir de PVC « souple » c.à.d. contenant un ou plusieurs plastifiants généralement à raison de 75% ou moins, voire 70% ou moins, voire même 65% ou moins. Les plastifiants du PVC sont en général des esters organiques tels que les phtalates, adipates, trimellitates..., les phtalates et en particulier, le DOP (di-octyl-phtalate), étant les
20 plus utilisés. Le procédé selon l'invention donne de bons résultats dans le cas des polymères (et en particulier, du PVC) plastifiés.

Le solvant (substance capable de dissoudre le polymère) est de préférence choisi parmi les liquides ayant un paramètre de solubilité (dont une définition et des valeurs expérimentales figurent dans "Properties of Polymers",
25 D.W. Van Krevelen, Edition de 1990, pp.200-202, ainsi que dans "Polymer Handbook", J. Brandrup and E.H. Immergut, Editors, Second Edition, p.IV-337 à IV-359) voisin de celui du polymère à dissoudre et/ou présentant des interactions fortes avec celui-ci (liens hydrogènes par exemple). Le terme « voisin » équivaut généralement à « ne s'écartant pas de plus de 6 unités ». Il s'agit en général d'un
30 solvant organique, de préférence polaire tel que la MEK (méthyl éthyl cétone), qui donne de bons résultats avec de nombreux polymères et en particulier, avec les polymères halogénés tels que le PVC. Quant au non solvant, il est de préférence choisi comme ayant un paramètre de solubilité différent de celui du polymère à dissoudre et ne présentant pas d'interactions fortes avec ceux-ci. Le
35 terme « différent » équivaut généralement à s'écartant de plus de 6 unités. Il est entendu que par solvant et non solvant, on entend aussi bien des substances

simples que des mélanges de substances. Les liquides inorganiques sont des non solvants qui conviennent bien, l'eau étant généralement le non solvant préféré (dans le cas des polymères non hydrosolubles bien évidemment) compte tenu des préoccupations environnementales et économiques généralement impliquées dans les procédés industriels. En outre, l'eau présente l'avantage de constituer un azéotrope avec certains solvants polaires tels que la MEK ce qui permet de faciliter l'élimination du solvant par distillation azéotropique.

Il résulte de ce qui précède que dans le procédé selon l'invention, le polymère est de préférence le PVC, le solvant, la MEK et le non solvant, l'eau.

Les solutions que l'on peut traiter par le procédé selon la présente invention ont une concentration en polymère telle que leur viscosité ne perturbe pas le bon déroulement du procédé (il faut notamment que le non solvant puisse progressivement être mélangé et/ou dispersé dans la solution pour que les deux puissent interagir et que la précipitation puisse effectivement avoir lieu). Par rapport à un procédé où du non solvant est ajouté depuis le départ sous forme vapeur à la solution (et donc, provoque l'évaporation de solvant), le procédé selon l'invention permet de travailler avec des concentrations en polymère dans la solution plus élevées puisqu'il y a moins d'évaporation de solvant. Ainsi, dans le procédé selon l'invention, on peut généralement travailler avec des teneurs en polymère supérieures ou égales à 100 g par litre de solvant, voire à 250 g/l et parfois même, à 300 g/l. Toutefois, cette teneur ne dépasse généralement pas 500 g/l, voire 400 g/l. A noter que la présence d'au moins un agent dispersant lors de l'ajout de non solvant à la solution favorise généralement le mélange/dispersion du non solvant dans la solution et donc, permet généralement de travailler avec des solutions plus concentrées en polymère. Par « agent dispersant », on entend désigner une substance qui favorise la dispersion d'une phase discrète (qui peut être formée soit de gouttelettes de liquide, soit de particules solides) dans une autre phase, continue. Cette substance agit généralement à l'interface entre les deux phases et elle prévient l'agglomération de la phase discrète (c.à.d. qu'elle favorise l'obtention d'une dispersion fine et régulière).

Selon l'invention, une fois le polymère dissous, on introduit dans la solution de polymère, du non solvant sous forme liquide en une quantité (Q') non nulle mais inférieure à la quantité (Q) nécessaire pour provoquer l'inversion de phases. La quantité (Q), qui dépend notamment de la nature du solvant et du non solvant, de la température, de la pression et dans certains cas, de la quantité de polymère dissous, se détermine aisément de manière expérimentale. Il suffit d'introduire

- 5 -

progressivement du non solvant sous forme liquide dans la solution jusqu'à observation de l'inversion de phases (aisément identifiable pour l'homme du métier) et de mesurer la quantité de non solvant ajoutée à ce moment là, qui est la quantité Q. De bons résultats ont été obtenus avec une quantité Q' supérieure ou
5 égale à 50% (en volume) de la quantité Q, voire supérieure ou égale à 70%, voire même à 90%.

La vitesse d'introduction de la quantité Q' de non solvant sous forme liquide a généralement une influence sur le rapport PSA/diamètre moyen des particules de polymère obtenues. De bons résultats ont été obtenus lorsque la durée
10 d'introduction est supérieure ou égale à 10 minutes, voire à plusieurs 10^{aines} de minutes.

Selon l'invention, une fois la quantité Q' introduite dans le milieu de précipitation, la quantité restante de non solvant requise pour la précipitation du polymère est au moins partiellement introduite sous forme de vapeur. On entend
15 par là qu'au moins une fraction du débit de non solvant ajouté au milieu de précipitation dès ce moment là (et qui est généralement continu) est sous forme de vapeur. Avantageusement, la fraction de vapeur dans ce débit est prépondérante. De manière préférée, tout le non solvant introduit dans la solution de polymère après que la quantité Q' y ait été introduite est sous forme de vapeur.

20 Lorsque le solvant et le non solvant forment un azéotrope, la quantité totale de non solvant introduite sous forme de vapeur est de préférence suffisante pour permettre la distillation azéotropique du solvant. De manière particulièrement préférée, cette quantité est suffisante pour rendre le milieu après précipitation substantiellement exempt de solvant. Cette manière de procéder est
25 particulièrement avantageuse dans le cas où le non solvant est l'eau.

Il n'est pas nuisible que le non solvant introduit dans le milieu de précipitation (que ce soit sous forme liquide ou vapeur) contienne éventuellement une concentration minoritaire (en poids) de solvant ; ceci est intéressant dans la mesure où (comme il sera exposé ci-après pour les procédés de recyclage
30 notamment), une éventuelle étape ultérieure du procédé peut précisément fournir une telle source de non solvant, que l'on peut ainsi réutiliser sans épuration particulière. De ce fait, lorsque le non solvant est de l'eau, on entend en fait désigner par « eau », un milieu aqueux ayant une teneur pondérale majoritaire (donc contenant plus de 50% en poids, voire plus de 60% et de préférence, plus
35 de 70% en poids) en eau. Il s'agit avantageusement d'eau pure ou d'eau contenant une quantité minoritaire (en poids) de solvant.

Selon une variante de la présente invention, le milieu de précipitation comprend au moins un agent dispersant. Selon une variante avantageuse, le milieu de précipitation comprend deux agents dispersants différents dont l'un a une plus grande affinité pour le non solvant (agent dispersant I) et l'autre a une plus grande affinité pour le solvant (agent dispersant II).

Selon une variante particulièrement avantageuse, le moment d'introduction des ces agents dispersants est optimisé en fonction du déroulement de la précipitation. Ainsi, il est avantageux que l'agent dispersant ayant l'affinité plus grande pour le non solvant (agent dispersant I) soit principalement ajouté au milieu de précipitation avant l'inversion de phases. Pour ce faire, il peut être présent dans la solution avant introduction de non solvant, où être introduit via le non solvant liquide introduit initialement.

Il est également avantageux que l'agent dispersant ayant l'affinité la plus élevée vis-à-vis du solvant (agent dispersant II) soit principalement ajouté au milieu de précipitation après l'inversion de phases. Le fait d'optimiser la nature et le moment d'introduction des agents dispersants permet d'optimiser la rapport PSA/diamètre moyen des particules et donc, d'obtenir une poudre compacte de petites particules.

Généralement, lorsque la précipitation est terminée, on est en présence d'une suspension de particules de polymère dans un milieu riche en non solvant. La proportion pondérale de particules solides dans cette suspension peut être supérieure ou égale à 10% sans qu'il y ait agglomération desdites particules. En particulier en présence d'agents dispersants tels que décrits précédemment, cette proportion peut même être supérieure ou égale à 25%, voire à 30%. Le fait d'introduire du non solvant sous forme liquide permet d'obtenir de manière plus économique (qu'avec de la vapeur) la quantité de non solvant nécessaire pour obtenir une suspension qui soit assez diluée pour éviter les problèmes d'agglomération de particules.

Les particules de polymère contenues dans la suspension sont recueillies par tout moyen adéquat : thermique (évaporation du solvant, éventuellement par distillation azéotropique : voir ci-dessus), mécanique (filtration, centrifugation...) ou mixte (atomisation par exemple). Dans le cas des polymères sensibles à la température (tel que le PVDC par exemple), on préférera les méthodes mécaniques. Les particules recueillies peuvent alors être rincées, séchées, traitées par tout moyen connu avant stockage, commercialisation et/ou mise en oeuvre.

La solution de polymère à laquelle s'applique la présente invention peut être

- 7 -

obtenue par tout moyen approprié. Toutefois, la dissolution du polymère dans le solvant s'effectue généralement sous une pression au moins égale à la pression atmosphérique, voire au moins égale à 1.5 bars. Avantageusement, cette pression n'excède pas 10 bars, de préférence 5 bars.

- 5 La température de dissolution est généralement d'au moins 75°C, voire 100°C ; elle n'excède généralement pas 125°C, voire 110°C.

Lors de cette dissolution, il peut s'avérer avantageux de travailler sous atmosphère inerte, par exemple sous azote, pour éviter tout risque d'explosion et de dégradation du solvant et/ou du non solvant.

- 10 Après ou durant la dissolution du polymère, mais avant la précipitation, on peut ajouter à la solution, un ou plusieurs additifs. Par "additif" selon cette variante de l'invention, on entend désigner tout composé organique ou inorganique non présent dans les matières plastiques d'origine, ou présent dans une quantité inférieure à celle désirée. A titre d'additifs inorganiques, on peut citer les pigments
- 15 inorganiques, le noir de carbone, les poudres métalliques, les nanoparticules de natures diverses... A titre d'additifs organiques, on peut citer les pigments organiques, les stabilisants, les oligomères, plastifiants...

- Le procédé selon la présente invention peut être intégré à tout procédé impliquant la récupération d'un polymère à partir d'une solution. En particulier, il
- 20 peut faire partie d'un procédé de recyclage d'articles à base de polymère(s). Ainsi, la présente invention concerne également un procédé de recyclage d'au moins un article à base d'au moins un polymère, selon lequel

- a) si nécessaire, on déchiquette l'article en des fragments d'une dimension moyenne de 1 cm à 50 cm
- 25 b) on met l'article ou les fragments d'article en contact avec un solvant capable de dissoudre le polymère
- c) on récupère le polymère en solution en utilisant le procédé décrit ci-dessus.

- Les articles dont il est question peuvent être des solides de toute forme (feuille, plaque, tube...), mono- ou multicouche ; ils peuvent inclure plusieurs
- 30 polymères (dont alors généralement un seul sera dissous sélectivement, bien que l'article puisse également servir à la fabrication d'un alliage) et également, des matières non polymériques (renforts, fixations...) qui seront alors éliminées avant traitement de la solution par le procédé décrit ci avant.

- A noter que dans le cas des articles à base de plusieurs polymères, il peut
- 35 s'avérer intéressant d'éliminer l'autre (ou un des autres) polymère(s) avant mise en solution du polymère que l'on désire récupérer. Ainsi par exemple, si le solvant

choisi est susceptible de dissoudre plusieurs des polymères de l'article, il peut s'avérer intéressant de d'abord éliminer le polymère gênant, par exemple au moyen d'un autre solvant, qui ne dissout pas le polymère à récupérer. A noter que lorsqu'un des polymères est semi cristallin, sa solubilité peut être diminuée par recuit (c.à.d. un séjour à une température et pendant une durée adaptée pour
5 obtenir une cristallisation maximale). Un exemple de tels polymères sont le PVC (polymère amorphe) et le PVDC (polymère semi cristallin). Ainsi par exemple, un traitement de recuit (durant 1h à 70°C ou 2 jours à 40°C par exemple) sur un complexe PVC/PVDC permet de rendre ce dernier insoluble dans la MEK à 50°C
10 et donc, de dissoudre sélectivement le PVC dans la MEK à 50°C (voire même à 75°C) et d'appliquer le procédé tel que décrit ci-dessus à la solution obtenue. A noter également que la composition du solvant peut être adaptée pour dissoudre sélectivement certains polymères d'une structure.

Dans le procédé de recyclage décrit ci-dessus, les conditions de
15 solubilisation (pression, température, agitation...) du polymère et de séparation éventuelle des éléments non polymériques ou à base d'un polymère gênant avant précipitation (par filtration, mise en solution préalable...), seront optimisées par tout moyen connu de l'homme du métier. Un enseignement utile à cet effet figure dans les demandes EP 945481, WO 01/23463 et WO 01/70865 au nom de
20 SOLVAY, et est incorporé par référence dans la présente demande.

Un tel procédé de recyclage a été appliqué avec succès à des articles comprenant du PVC.

Un avantage important d'un tel procédé de recyclage est qu'il peut fonctionner en boucle fermée (soit en continu, soit par batch, mais avec
25 recirculation quasi-totale de la phase liquide, à l'exception des pertes notamment par adsorption sur les particules de polymère obtenues), sans générer de rejets. En effet, le milieu liquide obtenu après précipitation et séparation des particules de polymère et qui est principalement constitué de non solvant (contenant éventuellement des agents dispersants) peut être recyclé éventuellement
30 moyennant un traitement adéquat. Ce traitement peut consister en une ou plusieurs distillations, floculations, décantations, lavages... et en des combinaisons de ces traitements. De même, lorsque le solvant a été éliminé du milieu de précipitation par distillation azéotropique avec le non solvant, les vapeurs résultant de cette distillation peuvent être condensées et constituer une
35 phase liquide qui peut être traitée comme décrit ci avant. De préférence, ce traitement inclut au moins une décantation et dans ce cas, il est avantageux que

ladite décantation se déroule ou moins partiellement en présence d'un agent de séparation de phases. Ainsi, dans le cas où plusieurs décantations ont lieu (en parallèle ou en série), il est avantageux qu'au moins l'une d'entre elles ait lieu en présence d'un agent de séparation de phases. Par « agent de séparation de phases », on entend désigner une substance qui favorise la décantation (c.à.d. la formation de deux phases : l'une riche en solvant, l'autre riche en non solvant) des vapeurs condensées de la distillation azéotrope.

A noter cependant que la demanderesse a constaté que la présence d'un agent de séparation de phases dans le milieu de précipitation (comme recommandé dans la demande WO 01/70865) au moment de l'inversion de phases et après (c.à.d. durant les étapes conditionnant la morphologie des particules de polymère) avait généralement un effet néfaste sur ladite morphologie. Aussi, dans le cas d'un procédé en boucle fermée utilisant un agent de séparation de phases, il est avantageux que la solution de polymère à précipiter soit substantiellement exempte d'agent de séparation de phases (c.à.d. en contienne maximum quelques % en poids). Toutefois, la présence de cet agent de séparation de phases lors des traitements de décantation susmentionnés est favorable. Par conséquent, selon une variante particulièrement avantageuse du procédé de recyclage tel que décrit ci avant, ledit procédé est un procédé en boucle fermée où le solvant et le non solvant sont régénérés au moins en partie par décantation, et dans lequel un agent de séparation de phases est présent au moins en partie lors de ladite décantation mais est absent durant la précipitation du polymère. Pour ce faire, il est substantiellement éliminé du milieu liquide (solvant principalement) avant la précipitation du polymère et il est rajouté au(x) milieu(x) liquide(s) issus de la précipitation avant ou pendant leur décantation. L'élimination de l'agent de séparation de phases peut se faire par tout moyen connu à cet effet ; une distillation donne de bons résultats lorsque le point d'ébullition de cet agent est sensiblement différent de celui du solvant et du non solvant.

Une telle variante est illustrée de manière non limitative par la figure 1 qui représente de manière schématique, un procédé spécifique de recyclage appliqué au PVC.

Dans ce procédé, du PVC sous forme particulière (1) et un solvant contenant principalement de la MEK (2) sont introduits à l'étape de dissolution (D). Il en résulte une solution de PVC (3) qui est introduite à l'étape de précipitation (P) conjointement avec un non solvant contenant principalement de l'eau (4). Celui-ci est introduit à l'étape de précipitation (P) d'abord sous forme

- 10 -

liquide uniquement (4') et ensuite, moyennant une vaporisation (V), sous forme de vapeur (4''). Le flux (4') est calculé pour injecter à la précipitation (P), une quantité d'eau Q' inférieure à la quantité Q requise pour provoquer l'inversion de phases. Quant au flux (4''), il est calculé pour permettre la précipitation totale du PVC et l'élimination complète de la MEK du milieu de précipitation par distillation azéotropique. A l'issue de l'étape de précipitation (P), on est en présence :

- d'une part, d'une suspension de PVC dans de l'eau (5) que l'on soumet à une séparation solide/liquide (S) pour obtenir des particules de PVC (6) et de l'eau (7)

- d'autre part, de vapeurs issues de la distillation azéotropique eau/MEK (8). Ces vapeurs (8) sont soumises à une condensation (C) pour former un liquide instable (8') qui est soumis à une décantation (D1) à l'issue de laquelle on obtient une phase riche en eau (9) et une phase riche en MEK (10). Cette dernière est à son tour soumise à une décantation (D2) en présence d'hexane (11) pour donner une phase riche en eau (12) et une phase riche en MEK (13) contenant de l'hexane et un peu d'eau.

La phase riche en eau (12) est combinée avec l'eau (7) issue de l'étape de séparation (S) et avec la phase riche eau (9) issue de la décantation (D1) pour former le flux d'eau (4) utilisé à la précipitation (P). La phase riche en MEK (13) est soumise à une distillation (DST) permettant d'une part, de régénérer l'hexane (11) qui est recyclé à la décantation (D2) et d'autre part, d'obtenir de la MEK ne contenant plus que quelques % d'eau et d'hexane, et qui constitue le solvant (2) utilisé à la dissolution (D). Le fait que ce solvant contienne un peu d'hexane n'est pas gênant car bien que cet hexane se retrouve à l'étape de précipitation (P), il est éliminé du milieu avant l'inversion de phases (la quantité d'eau liquide Q' étant inférieure à la quantité d'eau Q requise pour l'inversion de phases, cette quantité Q est atteinte par injection de vapeur qui a pour effet d'évaporer l'hexane, composé le plus volatil du mélange eau/MEK/hexane).

Dans le procédé selon la figure 1, l'agent de séparation de phases est substantiellement éliminé du milieu liquide issu de la décantation (D2). Cette manière de procéder permet, moyennant l'utilisation d'un tampon de solvant (c.à.d. d'un « double » de solvant qui est en traitement (décantation/distillation) pendant qu'un cycle de fabrication a lieu et qui est utilisé durant le cycle suivant, pendant que le solvant usagé du cycle précédent est traité à son tour), de ne pas rallonger la durée des cycles de fabrication (ou batches). Alternativement, l'agent

de séparation de phases peut être éliminé entre l'étape de dissolution (D) et l'étape de précipitation (P). Cette alternative est toutefois moins avantageuse car :

- le fait de distiller la solution de polymère peut avoir une influence sur la morphologie des particules de polymère qui seront obtenues
- 5 - le temps de cycle (durée d'un batch) est rallongé puisque l'utilisation d'un tampon de solvant n'est pas possible.

L'avantage de la 1^{ère} alternative peut se généraliser à tout procédé de recyclage tel que décrit précédemment, pour peu qu'il fonctionne en boucle fermée avec régénération au moins partielle du solvant et du non solvant par décantation
10 en présence au moins partielle d'un agent de séparation de phases, que l'agent de séparation de phases ait une affinité plus grande pour le solvant que pour le non solvant et qu'il soit substantiellement éliminé du solvant avant la dissolution du polymère. Par « substantiellement éliminé », on entend que maximum quelques % (en poids) d'agent de séparation de phases peuvent être laissés dans le solvant
15 et/ou le non solvant.

La présente invention est également illustrée de manière non limitative par les exemples suivants :

Essai préliminaire : détermination de la quantité Q

20 On a progressivement ajouté de l'eau liquide à des solutions de PVC à des concentrations, températures et pressions diverses, et on a observé que l'inversion de phases avait dans chaque cas lieu lorsque la quantité d'eau était environ équivalente (en volume) à la quantité de MEK utilisée.

25 Exemple de référence R1 et exemples 2 à 4 (conformes à l'invention)

Dans chacun de ces essais, on a dissous (en 1 heure, à 75°C, sous pression atmosphérique et avec un agitateur hélicoïdal tournant à 250 tours/min) 333 g de PVC plastifié (PVC de Kw 71 avec 25% en poids de DOP (dioctyl phtalate)) dans une quantité donnée de solvant (S) qui est soit de la MEK (M) pure, soit un
30 solvant contenant de la MEK, de l'eau et de l'hexane (MWH) en des quantités fonction de la concentrations visée (voir tableau ci-dessous).

On a ensuite porté ces solutions à 50-55°C, réduit la pression à 600 mbar et introduit de l'eau liquide en une quantité ($Q' < Q$) et avec une durée d'introduction (t) données. On a ensuite procédé à l'injection de vapeur à un débit de 3.6 kg/h en
35 une quantité (Q'') au moins suffisante pour provoquer la précipitation totale du PVC.

- 12 -

Le solvant a été récupéré par condensation pour réutilisation. Le compound de PVC recueilli était en suspension dans de l'eau. Il a été filtré sur un filtre métallique de 125 µm et a ensuite été séché en étuve sous vide (0.2 bara) à 80°C pendant 5 heures. La poudre de compound de PVC précipité a alors été tamisée

5 sur un tamis de 1 mm avant utilisation et on a ensuite mesuré leur PSA et leur diamètre moyen et calculé le rapport PSA/diamètre moyen, qui constitue un indice de la qualité des particules de PVC obtenues.

Le détail de ces essais ainsi que les résultats obtenus figurent dans le tableau 1.

On constate que :

- 10 - malgré l'injection d'une quantité de vapeur nettement moindre que dans l'exemple de référence R1, les exemples conformes à l'invention permettent d'obtenir des particules de qualité voisine, voire supérieure
- une durée d'introduction du liquide de départ de l'ordre de 10 min permet d'obtenir des particules de meilleure qualité qu'une durée de 2 min (exemple 3
- 15 par rapport à l'exemple 2)

Exemples 5 à 8 (conformes à l'invention)

On a procédé comme dans les exemples 1 à 4 mais à plus grande échelle et en variant les quantités de PVC dissous pour obtenir les concentrations pondérales

20 qui figurent dans le tableau 1, où figure également le détail des essais et les résultats obtenus.

Dans l'essai 7, un PVC moins plastifié a été utilisé (PVC de Kw 71 contenant 20% en poids de DOP).

On constate que :

- 25 - l'augmentation de la concentration en plastifiant a un effet néfaste sur la qualité des particules de PVC obtenues (exemple 6 par rapport à l'exemple 7)
- la présence d'hexane au moment de l'inversion de phase a également un effet néfaste sur la qualité des particules de PVC obtenues (exemple 8 par rapport à l'exemple 5).

Ex.	S (kg)	S (l) = Q	Nature S	[PVC] _{sol} (% pds)	Q' (l)	Q'/Q	T (min)	Q'' (l)*	PSA (g/cm ³)	Dmoy (μ m)	PSA/Dmoy
R1	3.330	4.16	MWH	9.1	0	0	-	1.50	458	503	0.9
2	2.220	2.8	M	15	1.5	0.54	2	0.50	399	384	1.0
3	2.220	2.8	M	13	1.5	0.54	10	0.50	519	339	1.5
4	1.665	2.1	M	17	1.5	0.71	10	1.00	541	303	1.8
5	160	200	M	17	100	0.50	30	140	677	375	1.8
6	130	163	M	20	100	0.61	30	110	659	379	1.7
7	130	163	M	20	100	0.61	30	140	728	224	3.25
8	160	200	MWH	17	100	0.50	30	140	625	501	1.25

REVENDICATIONS

1 - Procédé de récupération d'au moins un polymère en solution dans un solvant par précipitation au moyen d'un non solvant introduit progressivement dans la solution pour former le milieu de précipitation, selon lequel :

- 5 — au cours de l'introduction du non solvant dans le milieu de précipitation, on assiste d'abord à une séparation de phases (en une phase continue riche en solvant dans laquelle le polymère est dissous et en une phase dispersée constituée de gouttes riches en non solvant) ; et ensuite, à une inversion de phases (la phase continue devenant alors la phase riche en non solvant et la
- 10 phase dispersée, celle riche en solvant contenant le polymère dissous)
- le non solvant est initialement introduit dans le milieu de précipitation sous forme liquide uniquement et ce en une quantité (Q') non nulle mais inférieure à la quantité (Q) requise pour provoquer l'inversion de phases, et il est par la suite introduit dans le milieu de précipitation au moins partiellement sous forme de
- 15 vapeur.

2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le polymère est le PVC, le solvant est la MEK (méthyl éthyl cétone) et le non solvant est l'eau.

3 - Procédé selon l'une quelconques des revendications précédentes, caractérisé en ce que la quantité Q' est supérieure ou égale à 50% (en volume) de la

20 quantité Q.

4 - Procédé selon l'une quelconques des revendications précédentes, caractérisé en ce que la durée d'introduction de la quantité Q' dans le milieu de précipitation est supérieure ou égale à 10 minutes.

5 - Procédé selon l'une quelconques des revendications précédentes, caractérisé en ce que tout le non solvant introduit dans le milieu de précipitation

25 après que la quantité Q' y ait été introduite est sous forme de vapeur.

6 - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le solvant et le non solvant forment un azéotrope et en ce la quantité totale de non solvant introduite sous forme de vapeur est suffisante pour

30 permettre la distillation azéotropique du solvant.

- 15 -

7 - Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que le milieu de précipitation comprend deux agents dispersants différents dont l'un a une plus grande affinité pour le non solvant (agent dispersant I) et l'autre a une plus grande affinité pour le solvant (agent dispersant II).

5 8 - Procédé de recyclage d'au moins un article à base d'au moins un polymère, selon lequel

- a) si nécessaire, on déchiquette l'article en des fragments d'une dimension moyenne de 1 cm à 50 cm
- b) on met l'article ou les fragments d'article en contact avec un solvant capable
10 de dissoudre le polymère
- c) on récupère le polymère en solution en utilisant un procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes.

15 9 - Procédé de recyclage selon la revendication précédente, caractérisé en ce ledit procédé est un procédé en boucle fermée où le solvant et le non solvant sont régénérés au moins en partie par décantation, et en ce qu'un agent de séparation de phases est présent au moins en partie lors de ladite décantation mais est substantiellement absent durant la précipitation du polymère.

20 10 - Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que l'agent de séparation de phases a une affinité plus grande pour le solvant que pour le non solvant et qu'il est substantiellement éliminé du solvant régénéré avant la dissolution du polymère.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

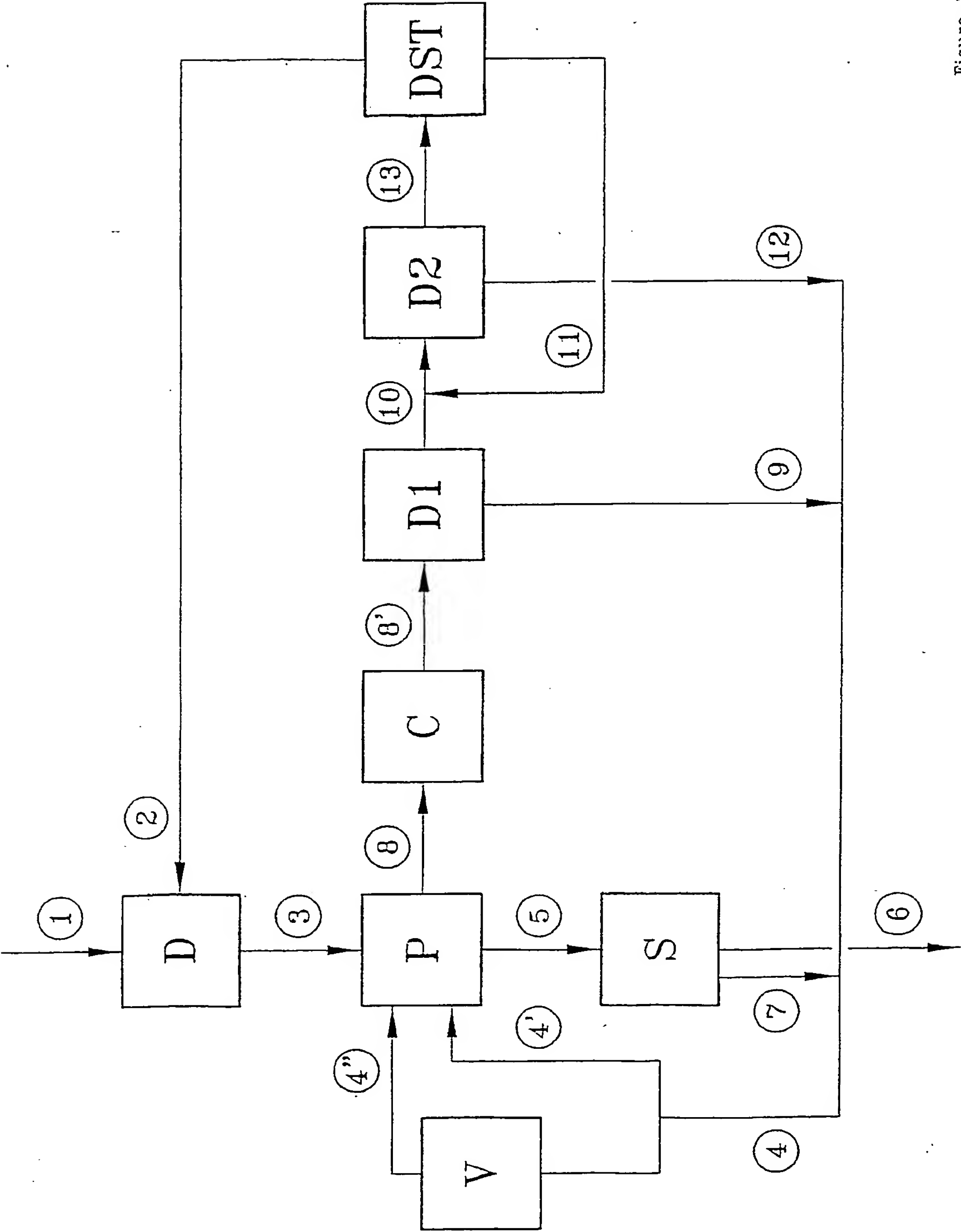


Figure 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/051482

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 01/23463 A (VANDENHENDE BERNARD ; SOLVAY (BE); YERNAUX JEAN MARIE (BE)) 5 April 2001 (2001-04-05) cited in the application page 1, lines 1-3 page 1, line 27 - page 2, line 23 page 3, line 33 - page 4, line 18 page 6; claims -----	2, 8
X	US 3 933 574 A (MINAEV VIKTOR GEORGIEVICH ET AL) 20 January 1976 (1976-01-20) column 1, lines 6-8 column 2, lines 11-47 column 5, lines 14-26; claims 1,2; example 2 -----	1, 3-5
X	EP 1 291 382 A (KOBE STEEL LTD) 12 March 2003 (2003-03-12) paragraph '0001! paragraph '0006! paragraph '0009! paragraph '0015! - paragraph '0023! column 5, lines 22-24, 51, 52 paragraph '0030!; claims 1, 5, 16 -----	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/051482

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2078683	A	05-11-1971	AT 307725 B	12-06-1973
			BE 762922 A1	16-07-1971
			CA 959197 A1	10-12-1974
			CH 520716 A	31-03-1972
			CS 199229 B2	31-07-1980
			DE 2106797 A1	16-09-1971
			DK 130686 B	24-03-1975
			ES 388730 A1	16-05-1973
			FR 2078683 A5	05-11-1971
			GB 1284045 A	02-08-1972
			HU 169123 B	28-09-1976
			JP 50002190 B	24-01-1975
			LU 62619 A1	19-08-1971
			NL 7102190 A , B,	20-08-1971
			NO 138950 B	04-09-1978
			PL 70897 B1	30-04-1974
			RO 61957 A2	15-09-1977
			SE 375312 B	14-04-1975
			SU 620213 A3	15-08-1978
			US 3772262 A	13-11-1973
			ZA 7100660 A	27-10-1971
WO 0170865	A	27-09-2001	FR 2806731 A1	28-09-2001
			AU 6209901 A	03-10-2001
			BR 0109449 A	24-06-2003
			CA 2403811 A1	27-09-2001
			CN 1430640 T	16-07-2003
			WO 0170865 A1	27-09-2001
			EP 1268628 A1	02-01-2003
			HU 0300538 A2	29-09-2003
			JP 2003528191 T	24-09-2003
			PL 358254 A1	09-08-2004
			US 2003119925 A1	26-06-2003
WO 0123463	A	05-04-2001	FR 2798934 A1	30-03-2001
			AT 272673 T	15-08-2004
			AU 7657900 A	30-04-2001
			BR 0014241 A	27-08-2002
			CA 2385297 A1	05-04-2001
			CN 1399658 T	26-02-2003
			CZ 20021041 A3	17-07-2002
			DE 60012778 D1	09-09-2004
			WO 0123463 A1	05-04-2001
			EP 1232204 A1	21-08-2002
			HU 0202768 A2	28-12-2002
			JP 2003510436 T	18-03-2003
			PL 354025 A1	15-12-2003
US 3933574	A	20-01-1976	NONE	
EP 1291382	A	12-03-2003	JP 2002284920 A	03-10-2002
			EP 1291382 A1	12-03-2003
			WO 02077085 A1	03-10-2002

THIS PAGE BLANK (USPTO)

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C08J11/08 C08J3/14

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C08J

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	FR 2 078 683 A (SNAM PROGETTI) 5 novembre 1971 (1971-11-05)	1,3-5
Y	page 1, ligne 1,2 page 3, ligne 11 - page 4, ligne 4 page 5, ligne 7-29; revendications; exemple	2,6-10
Y	WO 01/70865 A (VANDENHENDE BERNARD ; SOLVAY (BE); DUMONT JEAN PHILIPPE (BE)) 27 septembre 2001 (2001-09-27) cité dans la demande page 2, ligne 8-30 page 4, ligne 11 - page 5, ligne 17 page 6, ligne 17 - page 7, ligne 6 page 8, ligne 8-12; revendications ----- -/-	2,6,7,9, 10

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *&* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

20 octobre 2004

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

28/10/2004

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Otegui Rebollo, J

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	WO 01/23463 A (VANDENHENDE BERNARD ; SOLVAY (BE); YERNAUX JEAN MARIE (BE)) 5 avril 2001 (2001-04-05) cité dans la demande page 1, ligne 1-3 page 1, ligne 27 - page 2, ligne 23 page 3, ligne 33 - page 4, ligne 18 page 6; revendications -----	2,8
X	US 3 933 574 A (MINAEV VIKTOR GEORGIEVICH ET AL) 20 janvier 1976 (1976-01-20) colonne 1, ligne 6-8 colonne 2, ligne 11-47 colonne 5, ligne 14-26; revendications 1,2; exemple 2 -----	1,3-5
X	EP 1 291 382 A (KOBÉ STEEL LTD) 12 mars 2003 (2003-03-12) alinéa '0001! alinéa '0006! alinéa '0009! alinéa '0015! - alinéa '0023! colonne 5, ligne 22-24,51,52 alinéa '0030!; revendications 1,5,16 -----	1-10

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/EP2004/051482

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2078683	A	05-11-1971	AT 307725 B	12-06-1973
			BE 762922 A1	16-07-1971
			CA 959197 A1	10-12-1974
			CH 520716 A	31-03-1972
			CS 199229 B2	31-07-1980
			DE 2106797 A1	16-09-1971
			DK 130686 B	24-03-1975
			ES 388730 A1	16-05-1973
			FR 2078683 A5	05-11-1971
			GB 1284045 A	02-08-1972
			HU 169123 B	28-09-1976
			JP 50002190 B	24-01-1975
			LU 62619 A1	19-08-1971
			NL 7102190 A , B,	20-08-1971
			NO 138950 B	04-09-1978
			PL 70897 B1	30-04-1974
			RO 61957 A2	15-09-1977
			SE 375312 B	14-04-1975
			SU 620213 A3	15-08-1978
			US 3772262 A	13-11-1973
			ZA 7100660 A	27-10-1971
WO 0170865	A	27-09-2001	FR 2806731 A1	28-09-2001
			AU 6209901 A	03-10-2001
			BR 0109449 A	24-06-2003
			CA 2403811 A1	27-09-2001
			CN 1430640 T	16-07-2003
			WO 0170865 A1	27-09-2001
			EP 1268628 A1	02-01-2003
			HU 0300538 A2	29-09-2003
			JP 2003528191 T	24-09-2003
			PL 358254 A1	09-08-2004
			US 2003119925 A1	26-06-2003
WO 0123463 <i>11</i> <i>5 1999/38</i>	A	05-04-2001	FR 2798934 A1	30-03-2001
			AT 272673 T	15-08-2004
			AU 7657900 A	30-04-2001
			BR 0014241 A	27-08-2002
			CA 2385297 A1	05-04-2001
			CN 1399658 T	26-02-2003
			CZ 20021041 A3	17-07-2002
			DE 60012778 D1	09-09-2004
			WO 0123463 A1	05-04-2001
			EP 1232204 A1	21-08-2002
			HU 0202768 A2	28-12-2002
			JP 2003510436 T	18-03-2003
			PL 354025 A1	15-12-2003
US 3933574	A	20-01-1976	AUCUN	
EP 1291382	A	12-03-2003	JP 2002284920 A	03-10-2002
			EP 1291382 A1	12-03-2003
			WO 02077085 A1	03-10-2002

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)